

調理操作法による葉菜中無機 8 元素含有量の変化

鈴木 妃佐子・南 廣子・安部 公子

Changes Effected by Cooking in the Amounts of Eight Mineral Elements Contained in Leaf Vegetables

H. SUZUKI, H. MINAMI and K. ABE

目 的

無機質が生体内で重要な働きをしていることは、言うまでもないが、日本人に不足しがちなカルシウム、鉄以外は、普通の食生活で十分充足され得るとして、栄養上、特に問題にされることはなかった。しかし、古武¹⁾らは、離乳期幼児の毛髪の亜鉛量を測定し、成人に比べて有意に低く、特に人工栄養児では我国の調製粉乳中の亜鉛量よりみて不足すると指摘した。1983年8月我が国でも、人工乳への亜鉛添加が認められた。また、高血圧症の予防的食生活として、カリウムの積極的摂取が望ましいとされて、すでに久しい。病態栄養の上からは、高カリウム血症に強度のカリウム制限食²⁾の必要があり、野菜、果実に多量に含まれるカリウムを除去しながら、ある程度、味覚の満足を得る調理操作時点を明らかにすることは重要である。

四訂日本食品成分表³⁾には、従来収載されなかったカリウム含有量と、調理後の数値も一部表記されたことは、利用者にとって更に便利となった。調理後の無機質残存率は食品材料の切断面、加熱の時間と水量等の影響が大きく、また、電子レンジの普及により、マイクロ波加熱の影響などきめ細かな検討も必要と思われる。

そこで著者らは、調理操作法のうち、水ゆで時間とマイクロ波加熱について、葉菜類を対象に無機 8 元素の含有量を測定し、その残存率について検討したので報告する。

方 法

1. 器具及び試薬

実験と調理操作に用いた器具類は、可能な限りポリエチレン、ポリプロピレン製を用いた。なべは硬質ガラス(パイレックス製)を、包丁はステンレス製を用いた。器具類は4モル塩酸に1週間浸漬後、蒸留水と再蒸留水で各10回洗浄後、ポリプロピレン容器内で風乾並びにアルミ加熱ブロックによる加熱乾燥を行った。使用するまでの間、ポリエチレン二重袋に保存した。

試料の磨砕に用いたミキサーは、カップがプラスチック製の家庭用ミキサー(ナショナル、MX-1165)を、電子レンジは東芝 ER-601 S を使用した。試料溶液の分取と希釈、標準溶液の調整には、マイクロピペット(ギルソン製 P-1000, 1 ml 又は P-5000, 5 ml)とポリエチレンあるいはポリプロピレン小容器(採血びん)を用い、すべてを重量法で行った。重量測定は直示天秤(長計量器製、SD-160)で行った。塩酸及びランタン溶液は和光純薬の精密分析用を、

水は蒸留器が石英製の蒸留水製造機(東洋科学 K. K.)による再蒸留水を用いた。標準保存溶液は和光純薬製原子吸光分析用標準液(1000 ppm)を用いた。

2. 試料及び試料の縮分

試料のダイコン葉は愛知県産時無種を 2.5 kg, ホウレンソウは長野県産丸葉種を 7 kg, それぞれ 7 月に名古屋市内小売店より購入した。ダイコン葉は、葉が 20~25 cm に成長し、直根部の白いところがごくわずかに成長している状態のものである。常法に従い、代表試料をとり、流水状態の上水で 3 回、イオン交換水で 1 回洗浄後、水切りして、キムワイプにより水気をふきとった。

3. 調理操作法

調理操作は生、水ゆで 2 分、5 分、10 分及び、マイクロ波加熱 I, II の 6 法とし、以下に述べる方法で行った。

- 1) 生：試料を体軸に直角に 1 cm 幅の細切りにした。
- 2) 水ゆで 2 分：株のまま 5 倍重量の熱湯に入れ、再沸騰後 1 分ごとに裏返してざるに上げ、5 倍重量の冷却水に 15 秒間浸漬し、ざるに上げ、手搾り後包丁で 1 cm 幅の細切りにした。
- 3) 水ゆで 5 分：②と同様であるが、再沸騰後 5 分間加熱した。
- 4) 水ゆで 10 分：②と同様にして再沸騰後 10 分間加熱した。
- 5) マイクロ波加熱 I：試料(1 cm 幅の細切り)をポリ塩化ビニリデンフィルム(以下ポリフィルムとする)に包み、1 分間/100 g のマイクロ波加熱を行い、5 倍重量の冷却水に 15 秒間浸漬後、ざるに上げ手搾りした。
- 6) マイクロ波加熱 II：⑤と同様であるが冷却操作は行わなかった。

上記の調理操作後、試料をポリフィルムに包み重量測定後、二重のビニール袋に入れ凍結保存した。凍結は保存の目的以外に、組織をもろくしてミキサーによる磨砕を容易にし、塩酸による抽出を確実にするためである。

4. 試料溶液の調製法

試料溶液の調製に用いた塩酸抽出法については、乾式及び湿式灰化法、テフロン容器分解法と併せて検討を行い、8 元素同時測定においても塩酸抽出法が迅速、簡便で多数試料を同時に処理でき、分析法として適用できることを確認し、既に報告⁴⁾した。以下、塩酸抽出法による試料調製法を記す。

凍結保存した試料を、等重量の再蒸留水と共にミキサーに入れ、解凍後、20 分間磨砕し、懸濁液約 4~5 g をマイクロピペットで重量既知の共栓試験管に採り、重量測定後、20%塩酸と再蒸留水で最終塩酸濃度を 2%に調整する。試験管ミキサーで 20 秒間振盪混和し、アルミニウム加熱ブロックで 80℃20 分間の加熱抽出を行った。再び 20 秒間ミキサーにかけ、最終重量測定後 1 晩室温に静置した。次いで遠沈操作(3500 rpm, 10 分間)を行い、その上澄液を測定液とした。

5. 原子吸光・フレイム分析法

原子吸光光度計日立 208 型を用い、化学フレイムの燃料は空気-アセチレンガスを、バーナーは 3-スロットバーナーを使用し、各元素ごとの測定条件は使用説明書に従った。測定にはアトマイザーに直結させたテフロン製小ロートに 100 μ l の試料溶液をマイクロピペットで注入し、瞬時に噴霧燃焼させる一滴法⁵⁾⁶⁾を用い、記録紙上のピークシグナルの高さを測り、検量線法により試料溶液中の元素濃度を求めた。ナトリウムとカリウムはフレイム分析法で、他の 6 元素(カルシウム、マグネシウム、銅、マンガン、鉄、亜鉛)は原子吸光分析法で測定した。以下、8

元素は Na, K, Ca, Mg, Cu, Mn, Fe, Zn と表記する。Ca と Mg のリン酸干渉を抑制するために、主要元素の測定溶液及び標準溶液にランタン 5mg/1g を共存させた。微量元素の測定は試料溶液をそのまま用いた。

試料の抽出と測定の正確さを求めるため、アメリカ標準局 (National Bureau of Standards) 製、標準比較試料のうち、NBS-SRM 1573 Tomato Leaves を用い、同様の方法で抽出、測定を行った。以下、標準試料と記す。

結果及び考察

ダイコン葉、ハウレンソウ中の無機 8 元素の調理操作法別測定値を Table 1 と 2 に示した。各調理操作法と 6 個の分取試料を別々に処理して測定し、元素濃度を求め、空試験値の補正をした後に、生鮮試料 100 g 中の元素量に換算して平均値を求めた。また、手搾りによる脱水量の差も補正した。空試験値は、試料を磨碎混合したミキサーに、試料懸濁液とほぼ同量の水を加え、20 分間回転し、試料別に 2 個ずつ、空試験液をとり、試料と全く同様に処理して得た測定値の平均である。空試験液採取のための操作に、水ゆで操作を加えなかったのは、既報の試

料分解法の比較⁴⁾で、硬質ガラス試験管による空試験値が無視してもよいほど少なかったためである。測定値のばらつきをみるために、標準偏差値と標準偏差率 (Relative Standard Deviation, R.S.D.) を併記した。表中の R.S.D. により、ばらつきを見ると Table 1 では Ca と Mn, Fe, Table 2 では Cu と Zn のばらつきが多いが、他は概ね良好である。

標準試料の測定結果を Table 3 に示した。正確さを現わすために無機 8 元素の保証値と著者らの方法で測定した結果を示した。Accuracy (精度) は Certified values (保証値) を 1 とした比で示した。Fe の回収率が悪い点については、塩酸濃度、加温時間を増せば、回収率は高くなるが、調理操作法別残存率の比較であることから、あえて抽出条件を変えなかった。Fe 以外の元素の回収率も、引続き行っている実験成績の 0.9 以上と比べると、今回はやや低い。しかし、S.D., R.S.D. とともに Certified values に準じており、その点で問題はないと認められる。

測定結果を検討するため、生を基準とした残存率を図に現わした。Fig. 2 は水ゆで操作による残存率である。水ゆで 2 分で各元素とも減少がみられる。中でも主要元素である K, Na, Mg, Ca は減少幅が大きく、Ca を除けばダイコン葉、ハウレンソウとも同傾向である。ゆで時間が 5 分、10 分と長くなると残存率も減少し、最も低いのは、ダイコン葉中の K で生の 1/7、15% に減少した。しかし、同じ K でもハウレンソウ中のものは、水ゆで 10 分で 28% と、同じ葉菜類でも食品間で残存率に差があった。一方、残存率の変動が少ない元素は、ダイコン葉中の微量元素 Fe, Zn, Mn, Cu であり、主要元素の減少傾向と一線を画している。ハウレンソウの微

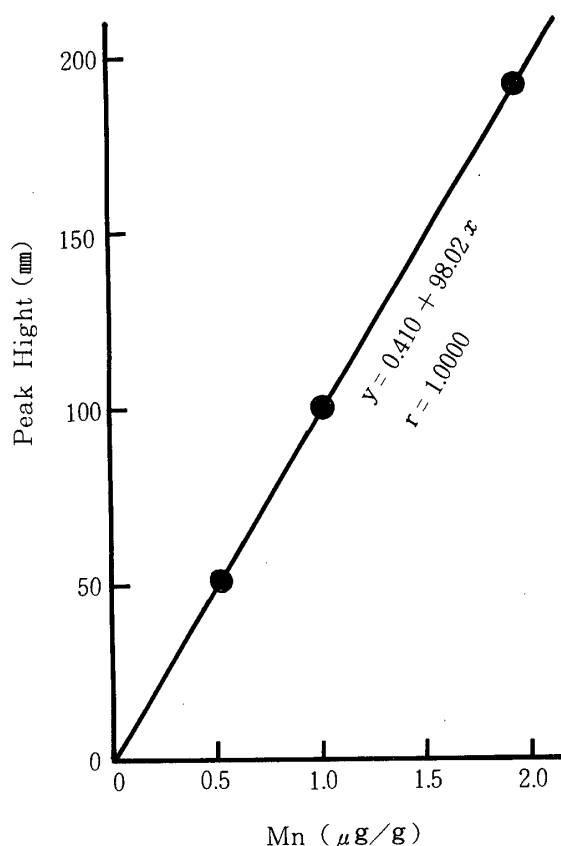


Fig. 1 Calibration curve

Table 1 Analytical results of 8 elements in Japanese radish leaves

Method of cooking		Na (mg)	K (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Cu (μ g)	Mn (μ g)	Fe (μ g)	Zn (μ g)
Raw	Average	6.17	293	118	20.0	41.0	251	353	233
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.23	6	4	0.7	0.9	10	15	13
	R.S.D. (%)	3.7	2.0	3.4	3.5	2.2	4.0	4.2	5.6
Boiling for 2 min.	Average	2.45	97	66	11.8	27.7	191	307	148
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.07	1	2	0.4	0.9	6	13	10
	R.S.D. (%)	2.9	1.0	3.0	3.4	3.2	3.1	4.2	6.8
Boiling for 5 min.	Average	1.72	73	59	10.2	27.3	172	295	145
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.09	2	2	0.4	1.2	6	15	11
	R.S.D. (%)	5.2	2.7	3.4	3.9	4.4	3.5	5.1	7.6
Boiling for 10 min.	Average	1.21	43	53	8.7	26.8	164	263	156
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.05	2	2	0.2	1.4	5	8	9
	R.S.D. (%)	4.1	4.7	3.8	2.3	5.2	3.0	3.0	5.8
Microwave Irradiation I	Average	3.09	140	78	13.7	32.0	221	339	189
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.15	2	2	0.2	1.8	3	10	8
	R.S.D. (%)	4.9	1.4	2.6	1.5	5.6	1.4	2.9	4.2
Microwave Irradiation II	Average	3.55	179	84	14.9	38.4	239	391	227
	Blank	1.32	0.9	4.3	0.2	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.15	4	3	0.2	0.7	5	11	10
	R.S.D. (%)	4.2	2.2	3.6	1.3	1.8	2.1	2.8	4.4

Contents per 100g of raw material ; R.S.D. : Relative standard deviation

量元素の挙動はやや異なり、Zn, Cuはダイコン葉と同調するが、Fe, Mnは水ゆでによる減少が主要元素レベルに近く著しい。ハウレンソウが、夏季収穫の非常に柔らかい組織のものであるためと考えられる。

マイクロ波加熱による残存率はFig. 3に示した。ダイコン葉、ハウレンソウとも水冷却操作を行わないもの(マイクロ波加熱II)の方が8元素とも残存率が高く、調理操作中生に次いで高い結果であった。元素別には、主要元素の残存率が低く、微量元素の残存率は90%内外の高い傾向を示した。しかし、水ゆで操作でみられたハウレンソウ中のFe, Mnの残存率が主要元素並みに低い現象は、マイクロ波加熱でも同様であった。ハウレンソウ中水ゆで操作におけるCaの挙動は、R.S.D.及びマイクロ波加熱の残存率と併せ考えると、誤差と思われる。

今回行った調理操作の中で無機質残存率の最も高いものは、マイクロ波加熱IIであり、失われた無機質はマイクロ波照射時に流出した水溶液と、手搾りによるものである。次いでマイクロ波加熱I、水ゆで2分、5分、10分であった。

元素別には、微量元素に比べて主要元素(Na, K, Ca, Mg)の減少幅が大きく、特にKの溶出量が目立って高かった。

Table 2 Analytical results of 8 elements in Spinach

Method of cooking		Na (mg)	K (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Cu (μ g)	Mn (μ g)	Fe (μ g)	Zn (μ g)
Raw	Average	2.00	576	39.7	60.4	52.5	115	854	335
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.03	28	3.0	2.3	1.3	9	68	16
	R.S.D.(%)	1.5	4.9	7.6	3.8	2.5	7.8	8.0	4.8
Boiling for 2 min.	Average	0.90	324	27.4	27.0	43.0	66	579	313
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.01	6	1.4	1.3	0.9	1	27	8
	R.S. D.(%)	1.1	1.9	5.1	4.8	2.1	1.5	4.7	2.6
Boiling for 5 min.	Avrage	0.82	232	30.8	21.8	46.3	53	561	303
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.03	3	1.0	0.6	0.7	1	21	7
	R.S.D.(%)	3.7	1.3	3.2	2.8	1.5	1.9	3.7	2.3
Boiling for 10 min.	Average	0.68	164	29.2	16.9	37.1	46	387	288
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.02	4	1.0	0.4	0.9	2	14	5
	R.S.D.(%)	2.9	2.4	3.4	2.4	2.4	4.3	3.6	1.7
Microwave Irradiation I	Average	1.39	323	27.0	36.8	45.4	85	653	310
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.07	9	2.0	1.4	1.6	2	18	10
	R.S.D.(%)	5.0	2.8	7.4	3.8	3.5	2.4	2.8	3.2
Microwave Irradiation II	Average	1.69	429	35.8	49.1	49.8	112	799	351
	Blank	0.01	5	3.0	0	0	0	0	0
	\pm S.D.	0.03	11	2.2	0.9	1.9	2	22	8
	R.S.D.(%)	1.8	2.6	6.1	1.8	3.8	1.8	2.8	2.3

Contents per 100g of raw material ; R.S.D. : Relative standard deviation

Table 3 Analytical results of 8 elements in NBS-SRM 1573 tomato leaves

		Na (μ g/g)	K (g/100g)	Ca (g/100g)	Mg (g/100g)	Cu (μ g/g)	Mn (μ g/g)	Fe (μ g/g)	Zn (μ g/g)
Certified Values	Average	—	4.46	3.00	(0.7)	11	238	690	62
	\pm S.D.	—	0.03	0.03	—	1	7	25	6
	R.S.D.(%)	—	0.7	1.0	—	9.1	2.7	3.6	9.7
2% hydrochloric acid leaching 80°C, 20 min.	Average	337	3.86	2.63	0.6	10	218	380	53
	\pm S.D.	17	0.04	0.04	0	1	3	5	1
	R.S.D.(%)	5.0	1.0	1.5	0	10	1.4	1.3	1.9
	Accuracy	—	0.87	0.88	0.86	0.91	0.92	0.55	0.85

Number of analysis : 6 ; Accuracy : Ratio to the certified values

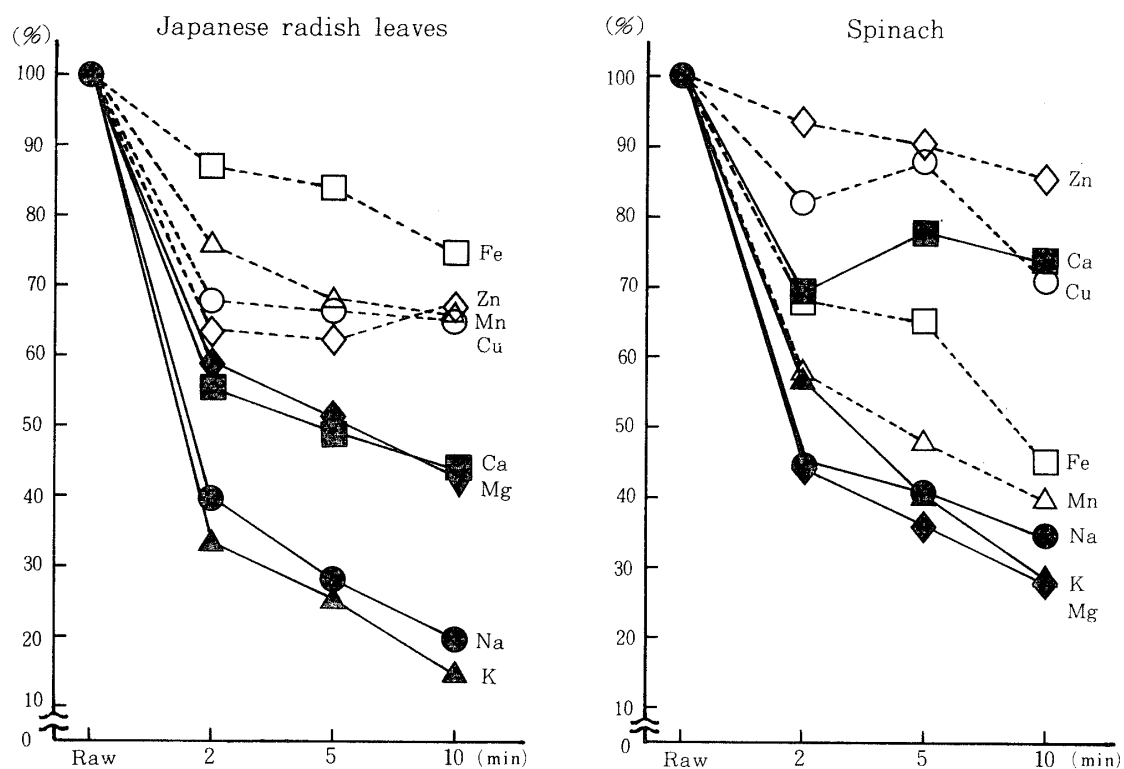


Fig.2 Ratio to Analytical Results of 8 Elements in Leaf Vegetable(Boiling)

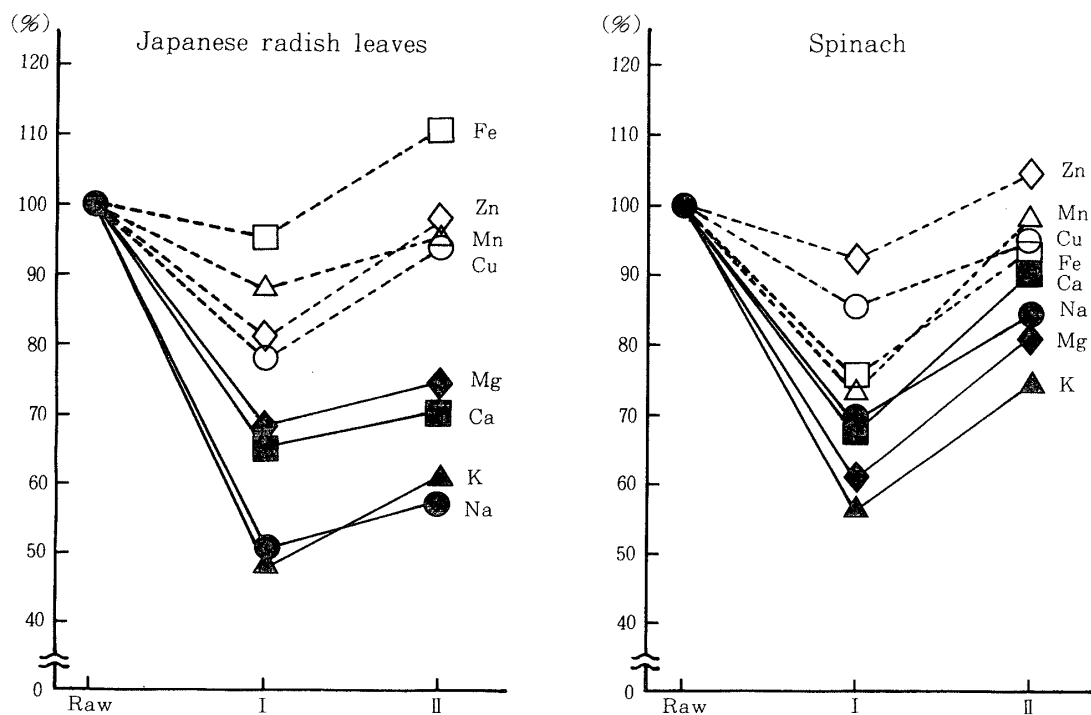


Fig.3 Ratio to Analytical Results of 8 Elements in Leaf Vegetable (Microwave Irradiation)

水ゆで2分間の調理は、葉菜類のひたしとしてふつうの時間であり、ダイコン葉、ホウレンソウともよいゆで加減であった。5分では柔らか過ぎ、10分では、ひたしの概念から離れている。マイクロ波照射は、試料100gあたり1分間の加熱でダイコン葉がやや硬かったが、ホウレンソウは適度の加熱状態であった。マイクロ波では、むしろ照射後、水冷却しない場合のアク(不味成分)が問題であるが、試食の結果、味覚上に差は認められなかった。

ま と め

ダイコン葉とホウレンソウについて、調理操作法別に無機8元素の含有量を塩酸抽出法による原子吸光・フレイム分析法で測定し、残存率の検討を行った。その結果、水ゆで操作では水ゆで2分で各元素とも含有量が減少し、ゆで時間が長くなるにつれて含有量も少なくなる。元素別、ゆで時間別に含有量の減少幅を比較すると、主要元素(Na, K, Ca, Mg)の減少幅が大きく、微量元素(Cu, Mn, Fe, Zn)の減少幅は小さい。ゆで操作中、残存率が最も低かったのは、水ゆで10分におけるダイコン葉中のKとNaで、それぞれ14%, 20%を示した。

マイクロ波加熱については、加熱後水冷却操作をしたもの(マイクロ波加熱I)と、しないもの(マイクロ波加熱II)を比較すると、ダイコン葉、ホウレンソウともマイクロ波加熱IIの残存率が高かった。マイクロ波加熱においても、主要元素の残存率が低く、微量元素の残存率が高い傾向は、水ゆで操作と同じであった。特にマイクロ波加熱IIの微量元素は、ダイコン葉、ホウレンソウとも90%以上の高い残存率を示した。

全調理操作の残存率を比較すると、マイクロ波加熱IIが最も高く、次いでマイクロ波加熱I、水ゆで2分、5分、10分であった。

本研究にあたり懇篤な御指導と助言を賜りました名古屋工業大学内田哲男博士に対し、深く感謝申し上げます。なお、この研究は本学生活科学研究所の研究助成を得て行ったものであり、日本家政学会中部支部第30回総会(1984年5月)において口頭発表した。

参 考 文 献

- 1) 古武弥三他：栄養と食糧，34，4，355～365(1981)
- 2) 塩川優一：病態栄養学双書，4，282，第一出版(1978)
- 3) 科学技術庁資源調査会編：四訂日本食品成分表，医歯薬出版(1983)
- 4) 鈴木妃佐子他：分析化学，33，2，T 5(1984)
- 5) 内田哲男他：分析化学，27，T 44(1978)
- 6) 飯田忠三：臨床化学の進歩，田村善蔵監修，P 371～387，学会出版センター(1980)